

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AN 1997-498558 [46] WPIDS

DNC C1997-158751

TI Purified diesel fuel, glycerine and fuel for fuel oil burners from waste edible oil sources and purification of diesel fuel etc. for fuel oil burners - obtained by heating waste edible oil and adding solution of methanol and caustic alkali to edible oil to implement ester interchange reaction.

DC D23 E17 H06

PA (SOME-N) SOMEYA SHOTEN YG

CYC 1

PI JP 09235573 A 19970909 (199746)\* 4p <--  
JP 3028282 B2 20000404 (200022) 4p

ADT JP 09235573 A JP 1996-67154 19960228; JP 3028282 B2 JP 1996-67154 19960228

FDT JP 3028282 B2 Previous Publ. JP 09235573

PRAI JP 1996-67154 19960228

AN 1997-498558 [46] WPIDS

AB JP 09235573 A UPAB: 19971119

A diesel fuel consisting of higher fatty acid methyl esters is obtained by heating waste edible oil and adding solution of methanol and caustic alkali to the edible oil to carry out ester interchange reaction to separate and purify, glycerine obtained by neutralisation-reacting the by-product, recovering methanol by distillation and separating and purifying the residue and fuel for fuel oil burners consisting of higher fatty acid methyl esters and higher fatty acids obtained by esterification- reacting the residual higher fatty acid with methanol and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catalyst again, neutralising the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catalyst and purifying the reaction poured by water washing.

Also claimed are reclamation purification methods for diesel fuel, glycerine and fuel for fuel oil burners.

ADVANTAGE - The purification reclamation method can give diesel fuel without pollution, marketable quality glycerine and substitute fuel for fuel oil burners with improved light-up in a high yield.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-235573

(43) 公開日 平成9年(1997)9月9日

| (51) Int.Cl. <sup>8</sup>           | 識別記号 | 序内整理番号  | F I           | 技術表示箇所 |
|-------------------------------------|------|---------|---------------|--------|
| C 1 0 L 1/02                        |      | 6958-4H | C 1 0 L 1/02  |        |
| B 0 1 J 27/02                       |      |         | B 0 1 J 27/02 | M      |
| C 1 0 L 1/08                        |      | 6958-4H | C 1 0 L 1/08  |        |
| C 1 1 B 13/00                       |      |         | C 1 1 B 13/00 |        |
| C 1 1 C 3/10                        |      |         | C 1 1 C 3/10  |        |
| 審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 4 頁) 最終頁に続く |      |         |               |        |

(21) 出願番号 特願平8-67154

(22) 出願日 平成8年(1996)2月28日

(71) 出願人 594021898

有限会社染谷商店

東京都墨田区東墨田2丁目1番3号

(72) 発明者 染谷 明男

東京都墨田区東墨田2丁目1番3号

(74) 代理人 弁理士 増田 政義

(54) 【発明の名称】 廃食用油を原資源として精製するディーゼル燃料、グリセリン、重油バーナー用燃料およびディーゼル燃料、グリセリン、重油バーナー用燃料の精製方法。

## (57) 【要約】

【課題】 この発明は、従来捨てていた廃食用油を原資源として製造するディーゼル燃料およびそのディーゼル燃料を分離した副産物から収率良く分離する有用なグリセリン、更に残った副産物を重油代替燃料等に有効利用することにある。

【構成】 廃食用油を加熱し、これにメタノールと苛性アルカリを溶解した溶液を加えてエステル交換反応を行い分離精製する高級脂肪酸メチルエステルからなるディーゼル燃料と、その副産物に中和反応を行いメタノールを蒸留回収して分離精製するグリセリンと、その残部の高級脂肪酸を再度メタノールと硫酸触媒でエステル化反応を行い、硫酸触媒を中和して、水洗除去して精製する高級脂肪酸メチルエステルと高級脂肪酸からなる重油バーナー用燃料。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 廃食用油を加熱し、これにメタノールと苛性アルカリを溶解した溶液を加えてエステル交換反応を行い分離精製する高級脂肪酸メチルエステルからなるディーゼル燃料と、その副産物に中和反応を行いメタノールを蒸留回収して分離精製するグリセリンと、その残部の高級脂肪酸を再度メタノールと硫酸触媒でエステル化反応を行い、硫酸触媒を中和して、水洗除去して精製する高級脂肪酸メチルエステルと高級脂肪酸からなる重油バーナー用燃料。

【請求項2】 廃食用油とメタノールとのエステル交換反応によって分離精製した高級脂肪酸メチルエステルからなるディーゼル燃料を分離した副産物において、その副産物に中和反応を行い、分離精製するグリセリンと、残部の高級脂肪酸にメタノールと硫酸触媒でエステル化反応を行い、硫酸触媒を中和し水洗除去して精製する高級脂肪酸メチルエステルと高級脂肪酸からなる重油バーナー用燃料。

【請求項3】 廃食用油100部に対し、メタノール15～20部に、苛性ソーダ0.75～1.0部を溶解した溶液を加えて反応温度45～65℃に加熱してエステル交換反応を行い分離精製した高級脂肪酸メチルエステルからなるディーゼル燃料と、その副産物に酸を用い中和反応を行いメタノールを蒸留回収して分離精製するグリセリンと、残部の高級脂肪酸100部に対し、メタノール15～25部、濃硫酸1～2部との再度エステル化反応を行い、アルカリを用い硫酸を中和し、水洗除去して精製する高級脂肪酸メチルエステルと高級脂肪酸からなる重油バーナー用燃料。

【請求項4】 廃食用油とメタノールとのエステル交換反応によって製造した高級脂肪酸メチルエステルからなるディーゼル燃料を分離した副産物において、副産物に酸を用い中和反応を行い、メタノールを蒸留回収し、更に、グリセリンを分離し、残部の副産物100部に対し、メタノール15～25部、濃硫酸1～2部を用い再度エステル化反応を行い、アルカリを用い濃硫酸を中和し水洗除去して製造した高級脂肪酸メチルエステルと高級脂肪酸からなる重油バーナー用燃料。

【請求項5】 廃食用油とメタノールとのエステル交換反応によって製造した高級脂肪酸メチルエステルからなるディーゼル燃料を分離し、副産物に中和反応を行い、メタノールを蒸留回収し、グリセリンを分離し、残った副産物にメタノールと硫酸触媒でエステル化反応を行い、硫酸を中和し、水洗除去した高級脂肪酸メチルエステルと高級脂肪酸からなる重油バーナー用燃料を精製することを特徴とする廃食用油を原資源としての再利用方法。

【請求項6】 廃食用油とメタノールとのエステル交換反応によって製造した高級脂肪酸メチルエステルからなるディーゼル燃料から分離した副産物において、副産物

2

に塩酸を用い中和反応を行いメタノールを蒸留回収し、更に、グリセリンを分離し、その残りの副産物とメタノールを硫酸触媒でエステル化反応を再度行い、メタノールを蒸留回収して、更に、アルカリを用い触媒を中和し、水洗除去した高級脂肪酸メチルエステルと高級脂肪酸からなる重油バーナー用燃料を精製することを特徴とする廃食用油を原資源としての再利用方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

10 【産業上の利用分野】 本発明は、廃食用油を原資源としてディーゼル燃料およびそのディーゼル燃料を分離した副産物から有用な製品を分離する方法およびこれらの副産物を全て有効に用いる方法に関するものである。従来捨てていた廃食用油を原資源として製造するディーゼル燃料およびそのディーゼル燃料を分離した副産物から収率良く分離する有用なグリセリン、更に残った副産物を重油代替燃料等に有効利用することに関するものである。

## 【0002】

20 【従来の技術】 従来、ディーゼル自動車の燃料としては、重油、軽油が使用されていた。しかしながら、これらの燃料は排気ガスとして有害な発癌性物質、硫黄酸化物および窒素酸化物を撒き散らし、大気汚染を引き起こしていた。この窒素酸化物の対策として、各種触媒を使用する方法が研究されているが、コストおよびその望まれる基準値を達成する手段について未だ解決されていない。

## 【0003】

30 【発明が解決しようとする課題】 家庭および外食産業からでる使用されて捨てられる食用油（以下廃食油という）は、そのまま流したり、凝固剤により処理して捨てられたり、土に埋められていた。それらは近年公害問題として注目されている。従来、食用油は大豆油、胡麻油、コーン油および紅花油等を用いている。これらの食用油は、脂肪酸とグリセリンのエステルからなることは知られているが、化石燃料に比較して著しく高価であり、実験的には自動車燃料として研究されたことがあったとしても、実用上として考慮されたことはなかった。しかし、廃食油は回収されても殆どが燃料として利用されるに留まって他の利用方法がない現状である。

40 【0004】 特に、廃食用油は高温で食物の加工に使用された結果、酸化されており、その程度は、利用者によりことなり一様ではなく、回収された廃食用油の色は黒く濁り、粘度も大きくどろっとしており、経済的に再利用の道は、コスト高で狭く、上述のように、専らゴミとして捨てられるものであったが、その極一部が精製されて飼料になるだけであった。

50 【0005】 特許出願人は、特開平7-197047号公報に、廃食用油をメタノールと特定の条件でエステル交換反応を行い、ディーゼル燃料として好適な脂肪酸エ

3

ステルおよびその副産物との分離が容易な製造法を提案した。

【0006】しかしながら、先の出願はその副産物の分離およびその副産物の利用に関して不十分なので、更に種々研究した結果、その副産物の有効な分離方法およびその活用法を見出したのである。

【0007】本発明の目的は、廃食用油をメタノールとエステル交換反応を行い、ディーゼル燃料とし、またその副産物を中和反応、再度エステル化反応および中和反応を行い、グリセリンおよび重油バーナー燃料として有効な副産物を収率良く分離精製し、これを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を解決するため種々研究した結果、廃食用油とメタノールとのエステル交換反応によって製造したディーゼル燃料から分離された副産物に中和反応を行い、余分なメタノールを蒸留回収した後に、静置することで容易に油分（高級脂肪酸）とグリセリンが二層に分離することを見出した。従って下層のグリセリンを抜き取り残った残り \*20

4

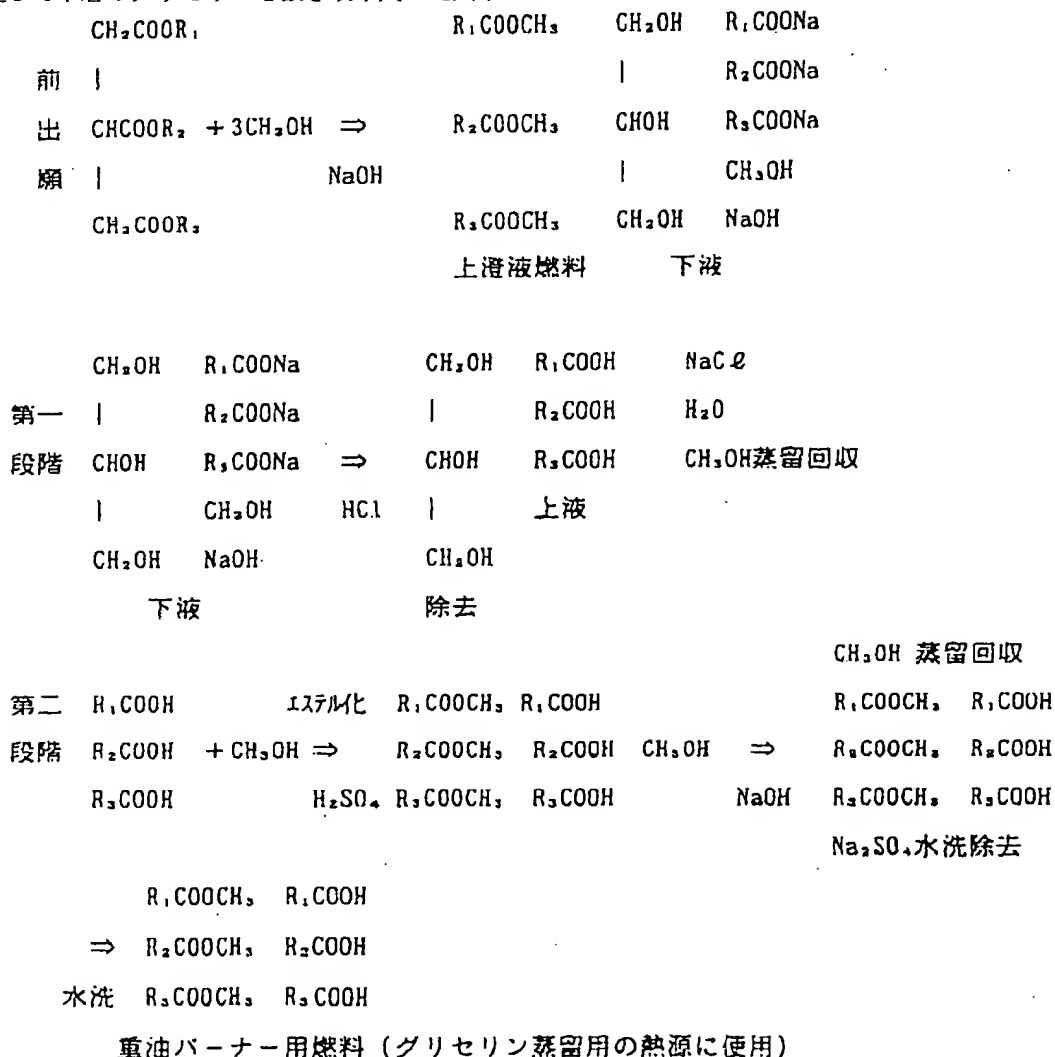
\*の油分（高級脂肪酸）は硫酸触媒を用いてメタノールと再びエステル化反応を行い、更にアルカリで硫酸触媒を中和して水洗除去し、製造した重油代替バーナー用燃料の製造方法により解決した。

【0009】本発明は、45～65℃に加熱した廃食用油100部に対し、メタノール15～25部に触媒として、苛性ソーダ0.75～1.25部をメタノールに溶かして溶液としたものを後から加えて1時間反応させエステル交換反応によって製造したディーゼル燃料を分離した。残った油分（高級脂肪酸およびグリセリン等）に酸を用い中和反応を行い、メタノールを蒸留回収した後、グリセリンを分離し、残った油分（高級脂肪酸）100部に対し、メチルアルコール15～25部に濃硫酸1～2部を溶かして溶液としたものを加えてエステル化反応を行い、アルカリを用い触媒の硫酸を中和し水洗除去を行い製造した重油代替バーナー用燃料である。

【0010】本発明の反応を次の反応式で説明する。

【0011】

【化1】



5

【0012】廃食用油とメタノールとをアルカリ存在下に加熱反応して製造した脂肪酸のメチルエステルであるディーゼル燃料を分離し、その副産物に塩酸を添加し、中和反応を行い、常圧蒸留で未反応のメタノールを回収する。その後、副産物はグリセリンと食塩の水溶液と高級脂肪酸である。これによりグリセリンと食塩の水溶液が綺麗に分離除去される。

【0013】次に、副産物の高級脂肪酸等とメタノールとを酸の存在下において、エステル化反応を行う。脂肪酸メチルエステル、未反応脂肪酸、未反応メタノールになる。次にアルカリで中和反応を行う。未反応メタノールは常圧蒸留で回収する。酸とアルカリの中和反応で生成した塩は水洗除去される。残留物の脂肪酸メチルエステルおよび未反応脂肪酸混合物は重油バーナー用燃料となる。本発明は、エステル化反応を二回行うことにより廃食用油よりディーゼル用燃料および重油バーナー用燃料を製造し、後者は副産物グリセリンの蒸留精製の熱源バーナー燃料とすることにより極力産業廃棄物を減少せしめることに有効である。

【0014】本発明に用いられる廃食用油としては、家庭および外食産業から廃棄物として出される食用油である。食用油としては大豆油、胡麻油、コーン油、紅花油、菜種油およびひまわり油が用いられる。本発明のエステル交換反応に用いられるメタノール、アルカリである苛性ソーダおよび酸である濃塩酸と濃硫酸は工業用が用いられる。

【0015】

【作用】油脂のエステル交換反応を利用して廃食用油に応用して脂肪酸メチルエステルを生成し、これをディーゼル燃料にし、その副産物に中和反応を行い、メタノールを蒸留回収して、グリセリンを分離し、残りの高級脂肪酸をエステル化反応を再度行い、副産物の着火性を容易にし、重油代替バーナー燃料とした。

【0016】

【実施例】本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。  
(実施例1)窒素置換し、空気を除去した大型反応器中で50℃に加熱した廃食用油1300Kgに、別に窒素置換した小型の反応容器にメタノール234Kgと苛性ソーダ11.8Kgを加え、アルカリ・メタノール溶液

6

としたものを45℃の温度に保ち、これを全部廃食用油に加えて大型反応器中で攪拌しながら50℃、1時間反応する。静置すると上層にディーゼル燃料、下層にグリセリン、高級脂肪酸石鹸および余剰メタノール（以下副産物という）を形成する。上層にディーゼル燃料が形成する。副産物を大型反応器下よりこれを別の小型反応タンクに抜取り分別する。ディーゼル燃料1170Kgが取れる。分離した副産物330Kgに塩酸22.5Kgを加えて、中和反応を行う。そして常圧蒸留で余剰メタノール34Kgを蒸留回収した。上澄液である脂肪酸メチルエステルと未反応脂肪酸等合計109Kgと副産物である下澄液であるグリセリンと食塩の水溶液226Kgが取れた。下澄液のグリセリンと食塩の水溶液を分離する。次に上澄液である脂肪酸メチルエステルと未反応脂肪酸混合物109Kgにメタノール16Kg及び酸触媒として濃硫酸1.1Kgを加え、80℃に加熱して還流下で反応する。反応終了後、脂肪酸メチルエステル、未反応脂肪酸、未反応メタノールと触媒が残る。次に苛性ソーダ9.0Kgを加え、中和反応を行う。反応生成物の硫酸ソーダを水洗除去する。常圧蒸留で未反応メタノール12Kgを蒸留回収する。残留反応生成物である脂肪酸メチルエステルと未反応の脂肪酸混合物を90Kgを得られた。この混合物は回転式重油用バーナーの重油代替燃料となる。

【0017】

【発明の効果】本発明の効果は、廃食用油をメタノールとエステル交換反応を行い、無公害のディーゼル燃料を製造すると共に発生する副産物（高級脂肪酸石鹸、メタノールおよびグリセリン等）を塩酸で中和し、余剰メタノールを蒸留回収して容易に高級脂肪酸等とグリセリンを分離し、その精製した高品質のグリセリンを市場に供給することができ、残った高級脂肪酸にメタノールを加えて再び高級脂肪酸とメタノールを、濃硫酸を触媒としてエステル化を行うことにより燃料としての着火性を高め重油代替燃料を精製することができ、この重油代替燃料の一部をグリセリンの蒸留精製の重油バーナーの燃料に使用することにより燃料を節減し、かつ不要な廃棄物を無くすることができるものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

// C 0 7 B 61/00

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

F I

C 0 7 B 61/00

技術表示箇所

3 0 0